КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том 53 1991 № 1

УДК 541.182:532.72

Г. А. Денисов, Н. И. Жарких

ДИФФУЗИОФОРЕЗ СЛАБОЗАРЯЖЕННОЙ НЕПРОВОДЯЩЕЙ СФЕРЫ

На основе ионофоретического подхода решена задача о диффузиофорезе слабозаряженной диэлектрической коллоидной частицы сферической формы в многокомпонентном растворе электролита при произвольном соотношении между радиусом частицы и толщиной двойного электрического слоя (ДЭС). В явном виде вычислен главный член разложения скорости диффузиофореза в ряд по степеням электрокинетического потенциала частицы; этот член пропорционален квадрату электрокинетического потенциала и градиенту ионной силы раствора.

В последнее десятилетие в литературе обсуждалась возможность интенсификации переноса растворенных веществ, в частности белков [1, 2] через синтетические мембраны за счет специального подбора химического состава растворов и создания перепадов концентраций микроионов на мембране. Теоретический анализ этой возможности на модельном примере макропористых мембран [3] приводит к задаче о диффузиофорезе белковых макромолекул в многокомпонентном растворе. Такая постановка задачи вытекает из универсальности явления диффузиофореза, впервые экспериментально и теоретически рассмотренного в работах Б. В. Дерягина и его соавт. [4, 5, 15]. В данном сообщении дано решение этой задачи [5] в случае, когда макромолекулы белка считаются слабозаряженными сферическими коллоидными частицами, радиус которых соизмерим с толщиной двойного электрического слоя [7]; при этом использован ионофоретический подход [8—10], в рамках которого движение частицы представляется в виде алгебраической суммы движений под действием ионов отдельных сортов — ионофоретических движений.

Постановка задачи. Рассмотрим сначала задачу о движении частицы под действием ионов заданного сорта i ($i=1, \ldots, n$). Исходные уравнения для описания лонофореза выведены в [9, 10]:

$$\begin{gathered}\operatorname{div}[e^{-z_i\varphi}(\nabla\mu_i - \mathbf{v}_i/D_i)] = 0\\ \operatorname{div}\mathbf{v}_i = 0 \\ \eta\Delta\mathbf{v}_i - \nabla p_i + \mathbf{f}_i = 0, \qquad \mathbf{f}_i = c_i(e^{-z_i\varphi} - 1)\nabla\mu_i\end{gathered} \tag{1}$$

Здесь η — динамическая вязкость жидкости, D_i — коэффициент диффузии ионов сорта i, z_i — их алгебраическая валентность (положительная для катионов и отрицательная для анионов), μ_i — электрохимический потенциал, c_i — объемная концентрация, v_i — скорость течения жидкости относительно частицы, p_i — потоковое давление, $\mathbf{f}_i$ — потоковая сила, φ — равновесный потенциал ДЭС, измеренный в единицах $RT/\mathcal{F}$. Граничные условия на поверхности непроводящей непроницаемой для жидкости частицы радиуса a

$$\mathbf{v}_i|_{r=a} = 0, \quad \left.\frac{\partial\mu_i}{\partial r}\right|_{r=a} = 0 \tag{2}$$

В качестве граничных условий на бесконечности для задачи ионофореза необходимо задать однородный градиент электрохимического потенциала ионов i-го сорта (индекс сорта, если не оговорено противное, здесь и далее опускаем) и условие равенства нулю суммарной силы, действующей на частицу

$$\left.\frac{\partial\mu}{\partial r}\right|_{r\to\infty} = B\cos\theta;\quad \mathbf{F}|_{r\to\infty} = 0 \tag{3}$$

Здесь θ — угол между осью симметрии системы и радиусом-вектором $\mathbf{r}$, направленным в данную точку из центра частицы. Поле скорости должно быть регулярно на бесконечности; однородная на бесконечности скорость движения жидкости относительно частицы, взятая с отрицательным знаком, и будет при этом скоростью ионофореза.

Приближенный метод решения. Будем разыскивать приближенное решение системы уравнений (1), считая малой величиной безразмерный потенциал ДЭС φ. В теории электрофореза такой подход разработан в статьях Генри [11], Овербека [12] и Буса [13], а в теории диффузиофореза и ионофореза он ранее не применялся.

Опуская детальное описание процедуры решения получаемых при этом уравнений, данное в работе [5], выпишем конечные формулы для составляющих скорости ионофореза, пропорциональных первой и второй степени равновесного потенциала ДЭС (обозначаемых V_{iph_1} и V_{iph_2} соответственно):

$$V_{\mathrm{iph}_1}(\varphi) = \frac{a^2cz}{3\eta} B\int_1^\infty \mathrm{d}x\,\varphi(x)\,f_1(x) \tag{4}$$

$$V_{\mathrm{iph}_2}(\varphi) = \frac{a^2cz^2}{9\eta} B\int_1^\infty \mathrm{d}x\,\varphi(x)\left[Tf_2(x) + \varphi(x)\,f_3(x) + \int_x^\infty \mathrm{d}y\,\varphi(y)\,f_4(x, y)\right] \tag{5}$$

где

$$f_1(x) = -2x^2 + 2x - {}^1/_2x^2 + {}^1/_2x^4$$

$$f_2(x) = -3(x - 1/x)\,2x^3,\quad f_3(x) = x^2 + 1/x - {}^9/_4x^2 + {}^1/_4x^4$$

$$f_4(x,\ y) = 6x(1-x)/y^4 + 3y^3(x - 1/x)/x^3$$

$$T = \int_1^\infty \varphi(x)\,f_T(x)\,dx,\quad f_T(x) = 2x^2 + x^{-4}$$

(в формулах (4)—(5) радиальная координата x выражена в единицах радиуса частиц a).

Строение равновесного двойного электрического слоя. Чтобы практически воспользоваться формулами (4), (5) для расчета ионофоретических подвижностей, необходимо подставить в них выражения для равновесного потенциала ДЭС слабозаряженной сферической частицы с двойным слоем произвольной толщины. Это выражение должно содержать члены вплоть до квадрата ζ-потенциала включительно (ζ-потенциалом будем называть потенциал поверхности частицы, измеренный в единицах $RT/\mathcal{F}$). Если линейный по ζ-потенциалу член **не зависит от состава** раствора (зависит только от его ионной силы), то квадратичный по ζ-потенциалу член зависит и от состава раствора. Чтобы вычислить эти члены, запишем уравнение Пуассона — Больцмана

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi\mathcal{F}^2}{\varepsilon RT}\sum_i c_i z_i \mathrm{e}^{-z_i\varphi} \tag{6}$$

с краевыми условиями

$$\varphi|_{r=a} = \zeta,\quad \varphi|_{r\to\infty} = 0 \tag{7}$$

воспользовавшись малостью ζ-потенциала, разложим (6) в ряд по степеням φ:

$$\Delta\varphi = \varkappa^2(\varphi - \lambda\varphi^2/2)$$

где $\varkappa^2 = 4\pi\mathcal{F}^2\sum_i c_i z_i^2/\varepsilon RT$ — квадрат обратного дебаевского радиуса, а величину $\lambda = \sum_i c_i z_i^3/\sum_i c_i z_i^2$ можно назвать асимметрией раствора. Разложим теперь φ в ряд по степеням ζ-потенциала

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \ldots$$

и получим для отдельных членов разложения уравнения

$$\Delta\varphi_1 = \varkappa^2\varphi_1$$

$$\Delta\varphi_2 = \varkappa^2(\varphi_2 - \lambda\varphi_1^2/2) \tag{8}$$

Величина φ_1 должна удовлетворять краевым условиям (7), а φ_2 — нулевым краевым условиям на обеих границах. Решения уравнений (8) имеют вид

$$\varphi_1(x) = \zeta\frac{\varkappa a}{x}e^{-(x-\varkappa a)} \tag{9}$$

$$\varphi_2(x) = T_1\frac{e^{-x}}{x} - I_1(x)\frac{e^{-x}}{x} + I_2(x)\frac{e^{x}}{x} \tag{10}$$

где

$$T_1 = I_1(\varkappa a) - e^{2\varkappa a}I_2(\varkappa a)$$

$$I_{1,2}(x) = \frac{1}{4}\int_x^\infty dy\lambda\varphi_1^2(y)\,ye^{\pm y}$$

а переменные x и y измерены в единицах $\varkappa^{-1}$. Теперь для получения ионофоретической подвижности не в виде ряда по степеням φ, а в виде ряда по степеням параметра ζ нужно перегруппировать члены в разложении (4), (5). Подстановка φ_1 в (4) даст единственный член, линейный по ζ; подстановка φ_2 в (4) и φ_1 в (5) даст члены, квадратичные по ζ.

Скорость диффузиофореза в многокомпонентном растворе. Скорость движения частицы под действием градиентов концентрации одновременно всех растворенных веществ равна сумме скоростей ионофоретических движений, т. е. членов вида (4) и (5), просуммированных по всем сортам ионов. Отметим, что от сорта ионов в этих членах зависят только коэффициенты перед интегралами, но не сами интегралы. Суммирование этих коэффициентов с использованием стандартного представления

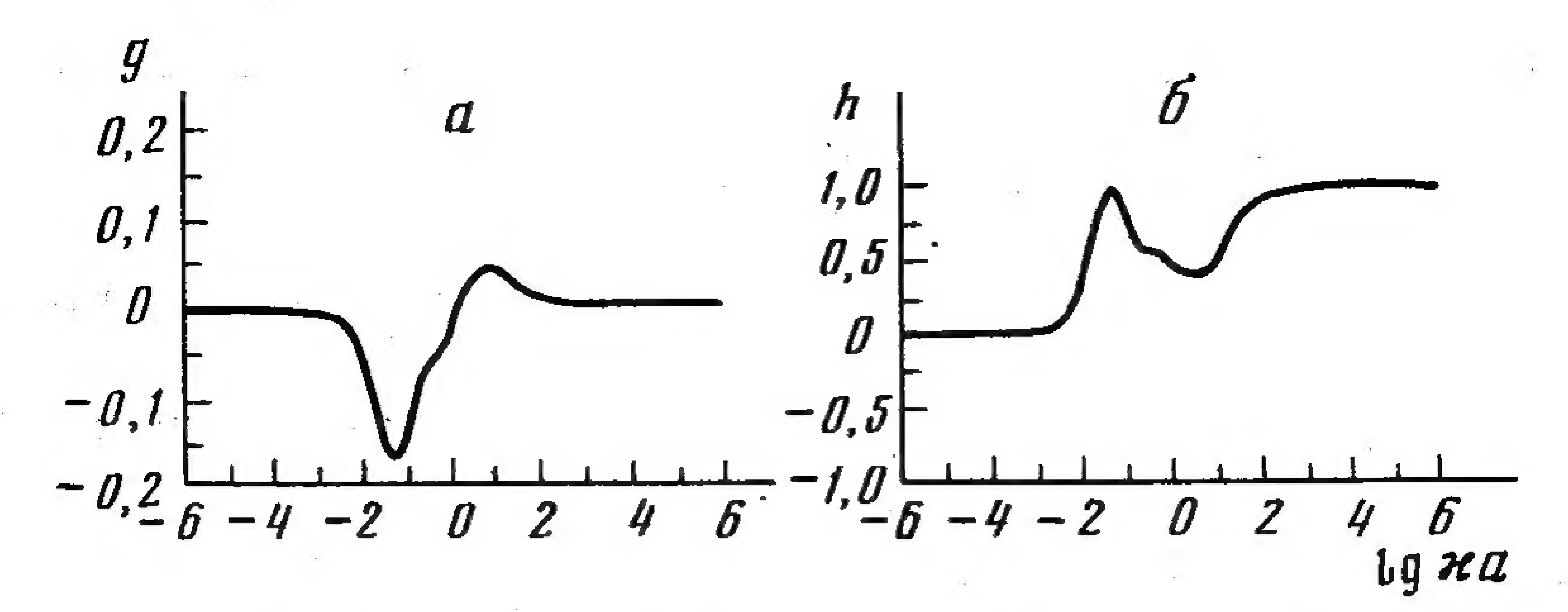
$$\mathbf{B}_i = RT(\nabla c_i/c_i + z_i\nabla\varphi) \quad B_i = |\mathbf{B}_i|$$

дает

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{a^2 c_i z_i \mathbf{B}_i}{3\eta} = -\frac{\varepsilon}{6\pi\eta}\frac{RT}{\mathcal{F}}\mathbf{E}\frac{(\varkappa a)^2}{2}$$

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{a^2 c_i z_i^2 \mathbf{B}_i}{9\eta} = -\lambda\frac{\varepsilon}{18\pi\eta}\frac{RT}{\mathcal{F}}\mathbf{E}\frac{(\varkappa a)^2}{2} + \frac{\varepsilon}{18\pi\eta}\left(\frac{RT}{\mathcal{F}}\right)^2\frac{\nabla I}{I}\frac{(\varkappa a)^2}{2}$$

Здесь $\mathbf{E} = -RT\nabla\varphi/\mathcal{F}$ — напряженность поля диффузионного потенциала ионов, I — ионная сила раствора. Скорость движения частицы с точ-



Графики g (a) и h ($б$) как функций аргумента $\lg \varkappa a$

ностью до членов $O(\zeta^2)$ включительно запишется в виде

$$\mathbf{V} = \frac{\varepsilon\zeta}{6\pi\eta}\frac{RT}{\mathcal{F}}\mathbf{E}f(\varkappa a) + \lambda\frac{\varepsilon\zeta^2}{6\pi\eta}\frac{RT}{\mathcal{F}}\mathbf{E}g(\varkappa a) + \frac{\varepsilon\zeta^2}{32\pi\eta}\left(\frac{RT}{\mathcal{F}}\right)^2\frac{\nabla I}{I}h(\varkappa a) \qquad (11)$$

где $f(\varkappa a)$ — функция Генри [7],

$$h(\varkappa a) = (^8/_9)(\varkappa a)^2\int_{\varkappa a}^{\infty}\frac{dx}{x}e^{-(x-\varkappa a)}\left[f_2\left(\frac{x}{\varkappa a}\right)\int_{\varkappa a}^{\infty}\frac{dy}{y}e^{-(y-\varkappa a)}\times\right.$$

$$\left.\times f_T\left(\frac{y}{\varkappa a}\right) + \frac{\varkappa a}{x}e^{-(x-\varkappa a)}f_3\left(\frac{x}{\varkappa a}\right) + \int_{x}^{\infty}\frac{dy}{y}e^{-(y-\varkappa a)}f_4\left(\frac{x}{\varkappa a}, \frac{y}{\varkappa a}\right)\right]$$

$$g(\varkappa a) = -(3/16)h(\varkappa a) + {}^1/_8(\varkappa a)^3\int_{\varkappa a}^{\infty}\frac{dx}{x}e^{-(x-\varkappa a)}f_1\left(\frac{x}{\varkappa a}\right)e^{\varkappa a}\times$$

$$\times[\mathrm{Ei}(-\varkappa a) - e^{2\varkappa a}\mathrm{Ei}(-3\varkappa a) - \mathrm{Ei}(-x) + e^{2x}\mathrm{Ei}(-3x)]$$

Подчеркнем, что выражение (11) справедливо в случае многокомпонентного раствора произвольного состава. Два его члена, описывающие электрофорез в поле диффузионного потенциала ионов, были впервые рассчитаны Генри [11] и Овербеком [12]. Относительно функции h в третьем члене ранее было лишь известно, что $h \to 1 - \frac{21}{2}(\varkappa a)^{-1}$ при $\varkappa a \to \infty$ [15, 16]. Асимптотический анализ выражений для функций g и h показывает, что

$$g \simeq \frac{9}{8\varkappa a}, \quad h \approx 1 - \frac{21}{2\varkappa a}, \quad \varkappa a \to \infty$$

$$g \simeq \frac{\varkappa a}{6}, \quad h \approx {}^4/_9\,\varkappa a, \quad \varkappa a \to 0$$

Вид этих функций при произвольном значении аргумента показан на рисунке.

Полученные результаты могут быть использованы для описания процессов переноса белков в растворах и пористых диафрагмах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Shataeva L. K., Samsonov G. V., Vacik J.*//J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 2245.
2. *Shataeva L. K., Denisov G. A., Lazarev P. I.*//Synthetic Polymeric Membranes/Eds. B. Sedlacek, J. Kahovek. Berlin: de Grauter, 1987. P. 35.
3. *Денисов Г. А.* Взаимосвязанный перенос ионов и белков через синтетические мембраны. Дис. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук: М.: ИФХ АН СССР, 1989. 188 с.
4. *Дерягин Б. В., Духин С. С., Короткова А. А.*//Коллоид. журн. 1961. Т. 23. № 1. С. 53.

5. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976. 326 с.
6. *Денисов Г. А., Жарких Н. И.* Ионофорез слабозаряженной непроводящей сферы: Препринт ОНТИ НЦБИ АН СССР. Пущино, 1988. 16 с.
7. *Abramson H. A., Moyer L. S., Gorin M. H.*//Electrophoresis of proteins. New York: Hafner, 1964. 341 p.
8. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.*//Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 4. С. 757.
9. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.*//Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 5. С. 927.
10. *Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.*//Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. К.: Наук. думка, 1985. Вып. 17. С. 76.
11. *Henry D.*//Proc. Roy. Soc. A. 1931. V. 133. № 1. P. 106.
12. *Overbeek T.*//Kolloid Beih. 1943. B. 54. № 2. S. 287.
13. *Booth F.*//Proc. Roy. Soc. A. 1950. V. 203. № 3. P. 514.
14. *Хаппель Дж., Бреннер Г.*//Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 632 с.
15. *Духин С. С., Дерягин Б. В., Ульберг З. Р., Кузнецова Т. В.*//Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 3. С. 464.
16. *Prieve D. C., Anderson J. L., Ebel J. P., Lowell M. E.*//J. Fluid Mech. 1984. V. 148. P. 247.

Научно-исследовательский
вычислительный центр АН СССР
Пущино, Моск. обл.

Поступила в редакцию
3.11.89

G. A. Denisov, N. I. Zharkikh

DIFFUSIOPHORESIS OF A WEAKLY CHARGED NONCONDUCTING SPHERE

Summary

Ionophoretic approach is used to solve the problem of the diffusiophoresis of a weakly charged dielectric colloid particle in a multicomponent electrolyte solution at an arbitrary particle radius — double electric layer thickness ratio. The main term of the electrokinetic potential power series expansion of diffusiophoretic velocity is explicitly calculated. This term is proportional to the square of electrokinetic potential and the gradient of solution ionic strength.